

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

1 / 1

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-226869

(43)Date of publication of application : 25.08.1998

(51)Int.Cl.

C23C 4/10

C23C 4/12

(21)Application number : 09-032082

(71)Applicant : MITSUI ENG &amp; SHIPBUILD CO LTD

(22)Date of filing : 17.02.1997

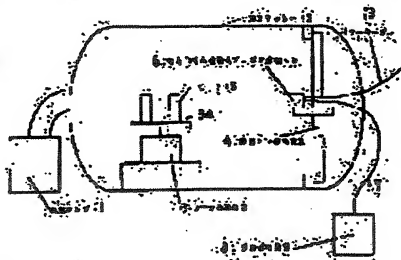
(72)Inventor : KITAJIMA YOSHIHISA

## (54) PLASMA THERMAL SPRAYING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To stably form a dense coating film having low porosity and large thickness and excellent in wear resistance, corrosion resistance, electric insulating property, etc., by using an axial powder feed type plasma thermal spray gun in a decompression chamber and also using a powdered raw material of specific grain size.

SOLUTION: The inside of a decompression chamber 2 is evacuated with a vacuum pump 1 and then formed into a state of reduced pressure atmosphere by means of inert gas, such as Ar and He. A work 5 to be treated, such as steel sheet, is disposed in the decompression chamber 2 and also an axial powder feed type plasma thermal spray gun 6 is disposed, and a  $\leq 10\mu\text{m}$  pulverized powdered raw material of oxide, such as alumina, or silicon, etc., is plasma-thermal-sprayed from a fine powder feeding device 8 together with a carrier gas, such as Ar, by means of the thermal spray gun 6 under the reduced-gas atmosphere. As the thermal spraying material in the plasma thermal spraying method, oxides, such as alumina, mullite, titania, and chromia, silicon, platinum, tantalum, etc., are used. This method is effective in the case where a sprayed coating is formed on the surface of a member of aluminum, copper, stainless steel, etc.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-226869

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月25日

(51) IntCl <sup>5</sup>	識別記号	F I
C 2 3 C 4/10		C 2 3 C 4/10
4/12		4/12

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平9-32082
(22) 出願日	平成9年(1997) 2月17日

(71) 出願人	000005902 三井造船株式会社 東京都中央区築地6丁目6番4号
(72) 発明者	北嶋 義久 岡山県玉野市玉3丁目1番1号 三井造船 株式会社玉野事業所内
(74) 代理人	弁理士 重野 剛

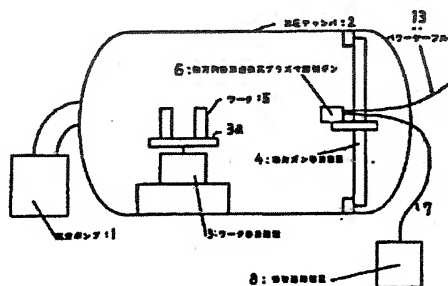
(54) 【発明の名称】 プラズマ溶射法

(57) 【要約】

【課題】 厚膜化が容易なプラズマ溶射法により、気孔率が低く、著しく緻密なコーティング皮膜を形成する。

【解決手段】 減圧チャンバ2内で、軸方向粉末送給式プラズマ溶射ガン6に粒径10 $\mu$ m以下の原料粉末を供給してプラズマ溶射することにより、部材の表面に皮膜を形成する。

【効果】 微粉の原料粉末を軸方向粉末送給式プラズマ溶射ガンに供給して減圧条件下でプラズマ溶射することにより、ほぼ完全に溶解した原料粉末を高速でワークに衝突させることが可能となり、気孔率1%以下の緻密な皮膜を密着性良く形成することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 減圧チャンパ内で、軸方向粉末送給式プラズマ溶射ガンを用い、該溶射ガンに粒径10 $\mu$ m以下の原料粉末を供給してプラズマ溶射することにより、部材の表面に皮膜を形成することを特徴とするプラズマ溶射法。

【請求項2】 請求項1の方法において、酸化物皮膜を形成することを特徴とするプラズマ溶射法。

【請求項3】 請求項1の方法において、シリコン皮膜を形成することを特徴とするプラズマ溶射法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はプラズマ溶射法に係り、特に、部材表面に、気孔率が低く、著しく緻密なプラズマ溶射皮膜を形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、部材の特性向上を目的として、その表面を母材と異なる材料でコーティングすることが行われている。例えば、アルミナは耐プラズマエッチング性に優れた材料として知られており、プラズマエッチャー部品にアルミナコーティングを施すことが行われている。また、異物による半導体汚染防止を目的として、半導体製造装置のチャンパ内をシリコンでコーティングすることが考えられている。

【0003】 このようなコーティング皮膜の形成方法としては、各種の方法があるが、特に、CVD、PVD及び溶射法が、耐摩耗性、耐食性、電気絶縁性、熱遮断性等、多くの特性の改善効果に優れたコーティング皮膜を形成可能であることから、あらゆる産業分野で広く利用されている。なお、溶射法としては、火炎溶射法、プラズマ溶射法、爆裂溶射法があるが、アルミナ、シリコン等の比較的融点の高い材料には、プラズマ溶射法が適用されている。

【0004】 ところで、耐摩耗性、耐食性、電気絶縁性、熱遮断性等の特性改善のためのコーティング皮膜については、皮膜に気孔が存在せず、著しく緻密であることが要求される。また、生産性の面から、その成膜速度が速いことも重要である。

【0005】 従来のコーティング方法のうち、CVDまたはPVD法で得られるコーティング皮膜は、気孔が殆ど存在せず緻密であるが、反面、成膜速度が遅く、膜厚の厚いコーティング皮膜を形成することが困難であることから、通常10 $\mu$ m以下の膜厚で使用されることが多い。このため、用途によっては寿命が短いものとなるという欠点がある。

【0006】 一方、プラズマ溶射法は、一般に、コーティング材料の粉末を溶射ガンの側方から供給し、プラズマにより加熱溶融した粉末を被コーティング部材に吹き付けてコーティング皮膜を形成する方法であり、一般に、このプラズマ溶射は大気中で行われる。また、コー

ティング材料の粉末としては、粒径10 $\mu$ mを超えるものの（通常、10～50 $\mu$ m程度）が用いられている。

【0007】 プラズマ溶射法は、成膜速度が速く、比較的膜厚の厚いコーティング皮膜を容易に形成できることから、通常100～500 $\mu$ m程度の膜厚で使用される場合が多い。このため、長寿命化が可能である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、プラズマ溶射法で形成されるコーティング皮膜には、通常2～10%程度の気孔が存在し、膜の緻密性に劣るため、多くの場合、そのままでは、耐食性等の耐環境性向上の要求特性を満たすことができないという欠点がある。

【0009】 この問題を改善するために、減圧溶射法、軸方向粉末送給式プラズマ溶射ガン、或いは、粒径1 $\mu$ m以下の粉末の送給が可能な粉末送給装置が具体化されているが、いずれも単独で、或いは2つの要素の組み合わせで用いるものであり、これらの3つの要素を組み合わせることにより、溶射皮膜の品質を大幅に改良することは試みられていない。

【0010】 本発明は上記従来の問題点を解決し、成膜速度が速く、厚膜化が容易なプラズマ溶射法により、気孔率が低く、著しく緻密なコーティング皮膜を形成することができるプラズマ溶射法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明のプラズマ溶射法は、減圧チャンパ内で、軸方向粉末送給式プラズマ溶射ガンを用い、該溶射ガンに粒径10 $\mu$ m以下の原料粉末を供給してプラズマ溶射することにより、部材の表面に皮膜を形成することを特徴とする。

【0012】 本発明では、粒径10 $\mu$ m以下の微粉の原料粉末を用いることにより、プラズマ中での原料粉末の溶融を容易にして未溶融粒子を減少させる。

【0013】 しかしながら、単に微粉の原料粉末を用い、従来のプラズマ溶射法のように、原料粉末を側方から送給する方式の溶射ガンで溶射を行うと、このような微粉の原料粉末を、プラズマ流の側方からプラズマ内に流入させることが困難であるために、粒径の大きい原料粉末を用いる従来法よりかえって未溶融粒子が増加する。

【0014】 そこで、本発明では、軸方向粉末送給式プラズマ溶射ガンを用い、Ar等のキャリアガスを流すことにより、微粉の原料粉末を、溶射ガンの中心軸上後方から複数のプラズマの合流部に送給する。このようにすることで、微粉の原料粉末がプラズマ流の中に容易に流入して、円滑に溶融するようになる。

【0015】 また、微粉の原料粉末によるプラズマ溶射を大気中で行うと、微粉の飛行粒子は空気抵抗により急激に減速するため、溶射粒子を高速度でワーク（皮膜を形成する部材）に衝突させることができないが、減圧下で

プラズマ溶射することにより、この空気抵抗による急激な減速を防止することができる。

【0016】このように、本発明では、微粉の原料粉末を軸方向粉末送給式プラズマ溶射ガンに供給して減圧条件下でプラズマ溶射することにより、ほぼ完全に溶解した原料粉末を高速でワークに衝突させることが可能となり、気孔率1%以下の緻密な皮膜を密着性良く形成することができる。

【0017】しかも、軸方向粉末送給式プラズマ溶射ガンを用いて減圧プラズマ溶射することにより、溶射中の原料粉末の材質変化を防止することができ、従って、緻密かつ高純度なコーティング皮膜が密着性良く形成された高品質な部材を得ることができる。

【0018】本発明のプラズマ溶射法は、特に、プラズマエッチャー部品等へのアルミナの酸化皮膜の形成、又は、半導体製造部品等へのシリコン皮膜の形成に有効である。

【0019】なお、本発明において、溶射皮膜の気孔率とは、皮膜断面において、該皮膜断面に存在する気孔部分が占める面積割合を指す。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に図面を参照して本発明のプラズマ溶射法の実施の形態を詳細に説明する。

【0021】図1は本発明のプラズマ溶射法の実施に好適なプラズマ溶射装置の概略的な縦断面図であり、図2は溶射ガンの断面図である。

【0022】減圧チャンバ2は、真空ポンプ1によって内部が真空引きされた後、不活性ガス等の雰囲気ガスが導入され、減圧下でプラズマ溶射を行うことができるように構成されている。この減圧チャンバ2内にワーク移動装置3と溶射ガン移動装置4とが設置されている。このワーク移動装置3は、そのテーブル3aの上面に載置されたワーク5を前後、左右、上下及び回転させるようになっている。

【0023】溶射ガン移動装置4に取り付けられた軸方向粉末送給式プラズマ溶射ガン6にはAr等のキャリアガスを流すことにより粉末送給管7を介して微粉送給装置8から粒径10 $\mu$ m以下の微粉が供給される。13はパワーケーブルを示す。

【0024】図2の通り、この軸方向粉末送給式プラズマ溶射ガン6内においては、粉末送給管7の末端の微粉供給口9の周囲にプラズマ流路10が設けられており、このプラズマ流路10に対しHe、Ar等の不活性ガスが供給される。このガスがアノード11とカソード12との間を流れることによりプラズマ流が発生し、このプラズマ流が微粉供給口9の前方において合流し、プラズマジェットとなる。このプラズマ流の合流部に対し供給口9からキャリアガスにより微粉が供給され、プラズマジェットによって溶融状態の微粉粒子がワーク5の表面に吹き付けられる。

【0025】このような軸方向粉末送給式プラズマ溶射ガンであれば、原料粉末の溶融、加速効果が高く、緻密でワークへの密着性の高い溶射皮膜を効率的に形成することができる。

【0026】本発明において用いる原料粉末は、粒径10 $\mu$ m以下、好ましくは粒径0.05~1 $\mu$ mの微粉である。原料粉末の粒径が10 $\mu$ mよりも大きいと、未溶融粒子の存在で緻密な溶射皮膜を形成し得ない。なお、原料粉末の平均粒径は0.1~0.8 $\mu$ mであることが好ましい。

【0027】このような微粉の原料粉末であれば、溶融し易いため緻密な溶射皮膜を形成することができ、また、材料選択の自由度が拡大して皮膜の高純度化も可能となるという効果も奏される。

【0028】本発明において、溶射雰囲気は、減圧下、好ましくは10,000Pa以下の不活性ガス(Ar、He等)雰囲気下とする。このような減圧雰囲気中で溶射を行うことにより、粒径10 $\mu$ m以下という微粉の原料粉末の空気抵抗による減速を防止して、溶射粒子をワークに高速で衝突させることが可能となる。

【0029】また、減圧プラズマ溶射であれば、雰囲気制御が容易で、原料の材質変化が小さく、高温、高速ジェットで効率的な溶射を行えるという効果も奏される。

【0030】このような本発明のプラズマ溶射法の溶射材料としては特に制限はないが、本発明は、特に、アルミナ、ムライト、チタニア、クロミア等の酸化物やシリコン、白金、タンタル、モリブデン、チタン、ジルコニウム等の比較的高融点の溶射皮膜をアルミニウム、銅、ステンレス鋼、炭素鋼等の部材の表面に形成する場合に有効である。

【0031】なお、図1に示すプラズマ溶射装置によりプラズマ溶射を行う場合、一般に、出力1~80kW、溶射距離100~500mmの条件が採用される。

【0032】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0033】実施例1

図1に示すプラズマ溶射装置を用いて本発明に従ってプラズマ溶射を行うことにより、アルミニウム部材表面に、アルミナコーティング皮膜を形成した。

【0034】即ち、5,000Paの不活性ガス(Arガス)の減圧雰囲気中で、3つのプラズマを発生させた後1つに合流させる方式の軸方向粉末送給式プラズマ溶射ガンに対し、粒径1~10 $\mu$ mのアルミナ粉末(平均粒径6 $\mu$ m)を中心軸方向に供給し、He+Ar系プラズマガス、出力60kW、溶射距離200mmで溶射を行った。

【0035】その結果、膜厚200 $\mu$ mで、表1に示す気孔率の緻密な溶射皮膜を得ることができた。

【0036】実施例2

実施例1において、原料粉末として粒径0.1~1 $\mu$ mのアルミナ粉末(平均粒径0.5 $\mu$ m)を用いたこと以外は同様にしてプラズマ溶射を行い、得られた溶射皮膜の気孔率を表1に示した。

【0037】比較例1

実施例1において、原料粉末として粒径10~50 $\mu$ mのアルミナ粉末(平均粒径25 $\mu$ m)を用いたこと以外は同様にしてプラズマ溶射を行い、得られた溶射皮膜の気孔率を表1に示した。

【0038】比較例2

実施例1において、軸方向粉末送給式プラズマ溶射ガンの代りに側方から原料粉末を供給する溶射ガンを用いたこと以外は同様にしてプラズマ溶射を行い、得られた溶射皮膜の気孔率を表1に示した。

【0039】比較例3

実施例1において、大気中溶射としたこと以外は同様にしてプラズマ溶射を行い、得られた溶射皮膜の気孔率を表1に示した。

【0040】比較例4

実施例1において、軸方向粉末送給式プラズマ溶射ガンの代りに側方から原料粉末を供給する溶射ガンを用い、粒径10~50 $\mu$ mのアルミナ粉末(平均粒径25 $\mu$ m)を用いたこと以外は、同様にしてプラズマ溶射を行い、得られた溶射皮膜の気孔率を表1に示した。

【0041】

【表1】

例	溶 融 条 件	溶射皮膜の気孔率 (%)
実施例1	減 圧 + 微 粉 + 軸方向送給	0.5
実施例2	減 圧 + 超微粉 + 軸方向送給	0.3
比較例1	減 圧 + 軸方向送給	2.7
比較例2	減 圧 + 微 粉	8.6
比較例3	微 粉 + 軸方向送給	3.0
比較例4	減 圧	3.2

【0042】実施例3

図1に示すプラズマ溶射装置を用いて本発明に従ってプ 50

ラズマ溶射を行うことにより、ステンレス鋼部材表面に、シリコンコーティング皮膜を形成した。

【0043】即ち、5,000Paの不活性ガス(Heガス)の減圧雰囲気中で、3つのプラズマを発生させた後1つに合流させる方式の軸方向粉末送給式プラズマ溶射ガンに対し、粒径0.1~1 $\mu$ mのシリコン粉末(平均粒径0.4 $\mu$ m)を中心軸方向に供給し、He+Ar系プラズマガス、出力60kW、溶射距離200mmで溶射を行った。

10 【0044】その結果、膜厚50 $\mu$ mで、表2に示す気孔率の緻密な溶射皮膜を得ることができた。

【0045】比較例5

実施例3において、原料粉末として粒径10~50 $\mu$ mのシリコン粉末(平均粒径30 $\mu$ m)を用いたこと以外は同様にしてプラズマ溶射を行い、得られた溶射皮膜の気孔率を表2に示した。

【0046】比較例6

実施例3において、軸方向粉末送給式プラズマ溶射ガンの代りに側方から原料粉末を供給する溶射ガンを用いたこと以外は同様にしてプラズマ溶射を行い、得られた溶射皮膜の気孔率を表2に示した。

【0047】比較例7

実施例3において、大気中溶射としたこと以外は同様にしてプラズマ溶射を行い、得られた溶射皮膜の気孔率を表2に示した。

【0048】比較例8

実施例3において、軸方向粉末送給式プラズマ溶射ガンの代りに側方から原料粉末を供給する溶射ガンを用い、粒径10~50 $\mu$ mのシリコン粉末(平均粒径30 $\mu$ m)を用いたこと以外は同様にしてプラズマ溶射を行 30 い、得られた溶射皮膜の気孔率を表2に示した。

【0049】

【表2】

例	溶 融 条 件	溶射皮膜の気孔率 (%)
実施例3	減 圧 + 超微粉 + 軸方向送給	0.3
比較例5	減 圧 + 軸方向送給	3.9
比較例6	減 圧 + 微 粉	5.4
比較例7	微 粉 + 軸方向送給	2.5
比較例8	減 圧	2.4

【0050】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明のプラズマ溶射法によれば、CVD、PVD法に比べて成膜速度が速く、100～500 $\mu$ m程度の膜厚の皮膜を容易に形成することができるプラズマ溶射法により、緻密かつ高純度なコーティング皮膜を密着性良く形成することができる。従って、本発明によれば、コーティング皮膜による特性向上効果に優れた高品質な部材を安価に提供することができる。

【0051】本発明によれば、例えば、気孔率0.5%、膜厚200 $\mu$ mという、低気孔率で厚膜のアルミナ溶射皮膜が得られ、長寿命の耐プラズマエッチャー部品を提供できる。本発明によれば、また、気孔率0.3%、膜厚50 $\mu$ mという、低気孔率で厚膜のシリコン溶射皮膜が得られ、半導体汚染防止効果に優れた半導体製造装置用部材を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施に好適なプラズマ溶射装置を示す\*

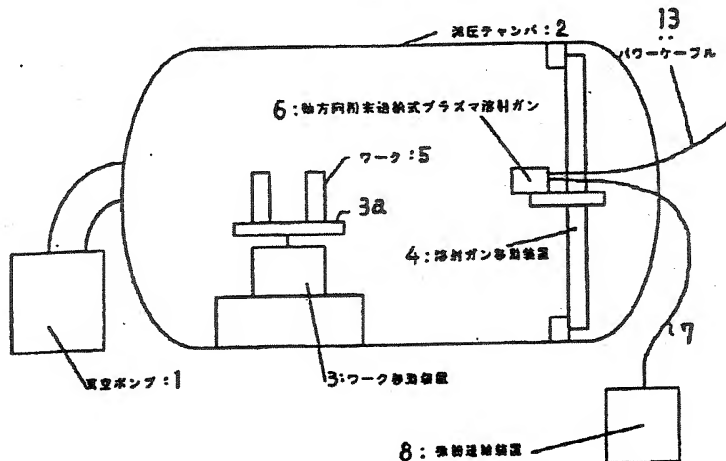
\* 概略的な縦断面図である。

【図2】溶射ガンの断面図である。

【符号の説明】

- 1 真空ポンプ
- 2 減圧チャンバ
- 3 ワーク移動装置
- 3a テーブル
- 4 溶射ガン移動装置
- 5 ワーク
- 6 軸方向粉末送給式プラズマ溶射ガン
- 7 粉末送給管
- 8 微粉送給装置
- 9 微粉供給口
- 10 プラズマ流路
- 11 アノード
- 12 カソード
- 13 パワーケーブル

【図1】



【図2】

